

CLIPPEDIMAGE= JP410033959A

PAT-NO: JP410033959A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10033959 A

TITLE: TREATMENT BY COMPOSITE
REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

PUBN-DATE: February 10, 1998

) not prior
art

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIROSE, MASAHIKO

ITO, HIROYOSHI

TANAKA, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NITTO DENKO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08197989

APPL-DATE: July 26, 1996

INT-CL (IPC): B01D071/56;B01D061/02
;B01D069/12 ;B01D071/58 ;C08G069/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water treatment method by which a solution containing cationic organic substances and/or amphoteric organic substances can be treated stably at high liquid filtering flow rate while employing a composite reverse osmosis membrane having a polyamide type skin layer which can be operated at low rubbing cost.

SOLUTION: A salt solution containing cationic organic substances and/or amphoteric organic substances is desalinated by a composite reverse osmosis membrane comprising a negative charge-bearing crosslinked polyamide type skin layer and a finely porous supporting body to support the skin layer, and the surface of the skin layer is coated with an

organic polymer layer having a positive charge-bearing group and the skin layer is synthesized by a multi-functional amine compound having two or more reactive amino groups and a multi-functional halogen compound having two or more reactive acid halide groups and has 55nm or higher average surface roughness.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-33959

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/56			B 0 1 D 71/56	
61/02			61/02	
69/12			69/12	
71/58			71/58	
// C 0 8 G 69/26	NSA		C 0 8 G 69/26 NSA	
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 10 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-197989		(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月26日			日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
			(72) 発明者	廣瀬 雅彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
			(72) 発明者	伊藤 弘喜 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
			(72) 発明者	田中 和男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 複合逆浸透膜による処理方法

(57) 【要約】

【課題】 運転ランニングコストの安いポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を、高い透過水量でかつ安定して処理できる水処理方法を提供する。

【解決手段】 スキン層の表面が正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されている、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物とから合成された平均面粗さが55 nm以上の負荷電性架橋ポリアミド系スキン層とこれを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜で、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む塩溶液を脱塩処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を複合逆浸透膜で処理する方法において、処理に使用する複合逆浸透膜が、ポリアミド系スキン層とこれを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜で、上記ポリアミド系スキン層はその平均面粗さが55 nm以上であって、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物から合成された負荷電性架橋ポリアミド系スキン層であり、前記

スキン層の表面が正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されていることを特徴とする複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項2】 複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の自乗平均面粗さが65 nm以上である請求項1に記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項3】 複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の10点平均面粗さが300 nm以上である請求項1～2のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項4】 複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の最大高低差が400 nm以上である請求項1～3のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項5】 複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層が全芳香族架橋ポリアミドからなる請求項1～4のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項6】 複合逆浸透膜の性能が、操作圧力15 kgf/cm²、温度25℃にて塩化ナトリウム1500 ppmを含有するpH6.5の水溶液で評価したときに、塩の膜透過阻止率が90%以上、透過水量が1 m³/m²・日以上である請求項1～5のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項7】 ポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が、架橋された有機重合体膜である請求項1～6のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項8】 正荷電性基を有する有機重合体層が、4級アンモニウム基および水酸基を有する重合体の分子内および／または分子間架橋有機重合体層である請求項1～7のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【請求項9】 正荷電性基を有する有機重合体膜が、ポリエチレンイミンを架橋した有機重合体層である請求項1～7のいずれかに記載の複合逆浸透膜による処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液中の成分を選択的に分離するために複合逆浸透膜を利用した処理方法に関し、詳しくは、処理に使用する複合逆浸透膜が、ポリアミド系スキン層の表面を正荷電性基を有する有機重合

体層で被覆されている複合逆浸透膜による溶液の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液の脱塩を行う場合、酢酸セルロース系逆浸透膜はカチオン系有機物および／または両性系有機物を吸着しにくいので、比較的透過水量は安定しているが、現在市販されている酢酸セルロース系逆浸透膜はいずれも30 kgf/cm²前後の運転圧力が必要で、電気代等のランニングコストが高い。一方15 kgf/cm²前後の運転圧力で運転可能なポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜は一般に若干負荷電性であるために、溶液中のカチオン系有機物および／または両性系有機物が膜に吸着して透過水量が著しく低下し運転が不可能であった。特にカチオン系界面活性剤および／または両性系界面活性剤を含むような下水の複合逆浸透膜を使う高度処理においては、安定して運転することができなかった。また、超純水製造用途において、アニオン交換樹脂などからのカチオン性モノマーの溶出がある液の処理においても、上記の吸着現象のため透過水量が著しく低下するので、あらかじめ複合逆浸透膜エレメントの本数を増やして高い透過水量の低下分を補うなど高いコストがかかっていた。従って、ポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、これらのカチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液の脱塩あるいは有効成分の濃縮などの処理を行うことができる処理方法が期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、運転ランニングコストの安いポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を、高い透過水量でかつ安定して処理できる脱塩や有効成分の濃縮などに有効な水処理方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の複合逆浸透膜による処理方法は、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を複合逆浸透膜で処理する方法において、処理に使用する複合逆浸透膜が、ポリアミド系スキン層とこれを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜で、上記ポリアミド系スキン層はその平均面粗さが55 nm以上であって、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物から合成された負荷電性架橋ポリアミド系スキン層であり、前記スキン層の表面が正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されていることを特徴とする。

【0005】ポリアミド系スキン層の表面を正荷電性基

を有する有機重合体層で被覆することにより、カチオン系有機物および／または両性系有機物が前記ポリアミド系スキン層に吸着されることを防止でき、複合逆浸透膜の透過水量の低下がなく、安定して連続運転することができる。そしてポリアミド系スキン層の平均面粗さが55nm以上、さらに好ましくは60nm以上1000nm以下とすることにより、比較的低压でも良好な透過水量を実現でき好ましい。

【0006】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の自乗平均面粗さが65nm以上であることが好ましい。さらに好ましくは70nm以上2000nm以下である。自乗平均面粗さが65nm以上のポリアミド系スキン層を用いることにより、比較的低压でも良好な透過水量を実現でき好ましい。

【0007】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン*

平均面粗さ: Ra

$$Ra = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b |f(x, y) - z_0| dx dy$$

【0011】また、前記における自乗平均面粗さは、下記式(数2)で定義される。 ※【0012】

自乗平均面粗さ: Rms

$$Rms = \left[\frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b \{f(x, y) - z_0\}^2 dx dy \right]^{1/2}$$

【0013】また、前記における10点平均面粗さは、下記式(数3)で定義される。 ★【0014】

10点平均面粗さ: Rz

指定面における、最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値の差。

【0015】また、前記における最大高低差は下記式(数4)で定義される。

【0016】

【数4】

☆ 最大高低差: PV

$$PV = z_{\max} - z_{\min}$$

☆ 尚、前記【数1】～【数4】においては、

a, b: 指定面(長方形)の2辺の長さ

S: 指定面の面積

f(x, y): 指定面内での高さ

z₀: 指定面の高さの平均値

$$z_0 = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b f(x, y) dx dy$$

z_{max}: 指定面内で最も高い山頂の標高

z_{min}: 最も低い谷底の標高

【0017】これらの平均面粗さ、自乗平均面粗さ、10点平均面粗さ、最大高低差を求める方法は、一般に表面粗さを求める手法に従い求めることができる。例え

*層の10点平均面粗さが300nm以上であることが好ましい。さらに好ましくは305nm以上10000nm以下である。10点平均面粗さが300nm以上のポリアミド系スキン層を用いることにより、比較的低压でも良好な透過水量を実現でき好ましい。

【0008】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の最大高低差が400nm以上であることが好ましい。さらに好ましくは410nm以上20000nm以下である。最大高低差が400nm以上のポリアミド系スキン層を用いることにより、比較的低压でも良好な透過水量を実現でき好ましい。

【0009】前記における平均面粗さは、下記式(数1)で定義される。

【0010】

【数1】

ば、原子間力顕微鏡 (AFM)、摩擦顕微鏡 (FFM)、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM)、トンネル顕微鏡 (STM)、電気化学-原子間力顕微鏡 (EC-AFM)、走査電子顕微鏡 (SEM, FE-SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) 等が挙げられるが、表面粗さを求めることができれば特に手法は制限されない。

【0018】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層が全芳香族架橋ポリアミドであることが好ましい。前記スキン層として全芳香族架橋ポリアミドからなるスキン層を用いることにより、脂肪族ポリアミドからなるスキン層を用いた場合に比べて、耐薬品性等の化学的耐性が優れており、長期使用などによって付着したスライムやスケールなどを化学洗浄によって除去した後、再使用する場合に性能の低下がなく好ましい。

【0019】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、複合逆浸透膜の性能が、操作圧力 15 kgf/cm^2 、温度 25°C にて塩化ナトリウム 1500 ppm を含有する $\text{pH} 6.5$ の水溶液で評価したときに、塩の膜透過阻止率が 90% 以上、透過水量が $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上であることが好ましい。透過水量が高いほど低圧で運転できるため、電気代等のランニングコストが安くできる為好ましい。更に好ましくは透過水量が $1.2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上である。

【0020】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が架橋されていることが好ましい。架橋された有機重合体層とすることにより、連続運転時や薬品による洗浄時などに、表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層の部分的脱落を防止でき、カチオン系有機物および/または両性系有機物による透過水量低下抑制効果の低下を防止することができ好ましい。

【0021】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が、4級アンモニウム基および水酸基を有する重合体の分子内および/または分子間架橋有機重合体層であることが好ましい。この架橋有機重合体層は製造が容易であり、且つ、前述した処理性能を効率よく発揮でき好ましい。

【0022】また、前記本発明の複合逆浸透膜による処理方法に於いては、前記複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の表面を被覆している正荷電性基を有する有機重合体層が、ポリエチレンイミンを架橋した有機重合体層であることが好ましい。この架橋有機重合体層は製造が容易であり、且つ、前述した性能を効率よく発揮でき好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明に使用される逆浸透膜の製造方法自体は、上記特性を満足する複合逆浸透膜が得られる製法であれば、特に限定されず、例えば、ポリアミド系スキン層を有する複合逆浸透膜の従来知られている各種の製造法を参照して製造することができる。

【0024】前記した本発明に使用される複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層は、たとえば2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物との界面重縮合反応時に、溶解度パラメーターが $8 \sim 14 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ の化合物、例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、及び含硫黄化合物類などから選ばれる少なくとも一つの化合物の存在させることにより製造することができる。かかるアルコール類としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、 α -アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルグリコール、 α -ブタノール、ベンジルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、ペンチルアルコール、アリルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

【0025】またエーテル類としては例えば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル- α -ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、メチル- α -ブチルエーテル、モノジクロロジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0026】またケトン類としては例えば、エチルブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケト

ン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0027】またエステル類としては例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等が挙げられる。

【0028】またハロゲン化炭化水素類としては例えば、アリルクロライド、塩化アミル、ジクロロメタン、ジクロロエタン等が挙げられる。また含硫黄化合物類としては例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオラン等が挙げられる。

【0029】これらの中でも特にアルコール類、エーテル類が好ましい。これらの化合物は単独であるいは複数で存在させることができる。これらの溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の化合物の使用量は、その化合物の種類や界面重縮合に用いられる多官能性アミン化合物、多官能性酸ハロゲン化合物の種類や、前記多官能性アミン化合物を含む溶液（以下溶液Xと言う）あるいは多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液（以下溶液Yと言う）のいずれの方に添加するかなどによって異なるので、特に限定するものではないが、溶液Xに溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質（以下物質Zと言う）を添加する場合、その好ましい添加量は溶液Xと物質Zの合計重量に基いて10～50重量%である。10重量%未満では水透過性を向上させる効果が十分発揮されない傾向にあり、50重量%を越えと塩の膜透過阻止率が低下する傾向となる。また溶液Yに物質Zを添加する場合、その好ましい添加量は溶液Yと物質Zの合計重量に基いて0.001～10重量%である。0.001重量%未満では水透過性を向上させる効果が十分発揮されない傾向にあり、10重量%を越えと塩の膜透過阻止率が低下する傾向となる。尚、この溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の化合物は前記多官能性アミン化合物を含む溶液あるいは多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液の少なくとも一方、あるいは、両方に添加してもよい。

【0030】この溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の化合物の使用量や種類を適宜選定することにより、ポリアミド系スキン層の前述した表面粗さなどを調整することができる。

【0031】前記した本発明に使用される複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層は、前述した様に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能性アミン化合物と、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物との界面重縮合反応によって合成されるが、用いられる多官能性アミン化合物としては、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能アミンであれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、または脂環式多官能アミンが挙げられる。

【0032】かかる芳香族多官能アミンとしては、例えば、炭素数6～11の芳香族多官能アミンが挙げられ、具体的には、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、8,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0033】また脂肪族多官能アミンとしては、例えば、炭素数2～11の脂肪族多官能アミンが挙げられ、具体的には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス（2-アミノエチル）アミン等が挙げられる。

【0034】また、脂環式多官能アミンとしては、例えば、炭素数4～11の脂環式多官能アミンが挙げられ、具体的には、1,3-ジアミノシクロヘキサノール、1,2-ジアミノシクロヘキサノール、1,4-ジアミノシクロヘキサノール、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

【0035】これらのアミンは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの多官能性アミン化合物のうち、特に芳香族多官能アミンが好ましい。また本発明で用いられる多官能性酸ハロゲン化合物としては、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物であれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、脂環式等の多官能性酸ハロゲン化合物が挙げられる。

【0036】かかる芳香族多官能性酸ハロゲン化合物としては、例えば、炭素数8～16の芳香族多官能性酸ハロゲン化合物が挙げられ、具体的には、トリメシククロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ピフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホンベンゼンジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0037】また脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物としては、例えば、炭素数4～12の脂肪族多官能性酸ハロゲン化合物が挙げられ、具体的には、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0038】また脂環式多官能性酸ハロゲン化合物としては、例えば、炭素数6～14の脂環式多官能性酸ハロゲン化合物が挙げられ、具体的には、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0039】これらの酸ハライドは単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。これらの多官能性酸ハロゲン化物のうち、特に芳香族多官能性酸ハロゲン化物が好ましい。

【0040】また、ポリアミド系スキン層は、架橋されていることが必要であるので、多官能性アミン化合物および多官能性酸ハロゲン化物の一方もしくは両方の少なくとも一部として3官能以上の多官能性アミン化合物および/または3官能以上の多官能性酸ハロゲン化物を使用することが必要である。もちろん多官能性アミン化合物および多官能性酸ハロゲン化物の一方もしくは両方が3官能以上の化合物であってもよい。3官能以上の多官能性アミン化合物および/または3官能以上の多官能性酸ハロゲン化物の使用量は目的とする架橋の程度によって適宜選択すればよいが、通常、使用する多官能性アミン化合物または多官能性酸ハロゲン化物の各量に対して10モル%~100モル%の範囲、より好ましくは20モル%~100モル%の範囲で用いられる。

【0041】尚、本発明において負荷電性架橋ポリアミド系スキン層の負荷電性架橋ポリアミドとは、pHが7の時のポリアミド系スキン層からなる膜の荷電が負を示すものを言う。一般にポリアミドは $-NH_2$ 基と $-COOH$ 基とを有しており、酸性領域に於いては $-NH_2$ 基が $-NH_3^+$ になるため正荷電性を示す傾向が強くなり、アルカリ性領域に於いては $-COOH$ 基が $-COO^-$ になるため負荷電性を示す傾向が強くなる。通常のポリアミドではpH7の領域では、負の荷電性が強い。

【0042】本発明においては、前記多官能性アミン化合物と前記多官能性酸ハロゲン化物とを、微多孔性支持体上で、界面重合させることにより、微多孔性支持体上に架橋ポリアミドを主成分とする薄膜、すなわち、ポリアミド系スキン層が形成された複合逆浸透膜が得られる。

【0043】本発明において前記ポリアミド系スキン層を支持する微多孔性支持体は、ポリアミド系スキン層からなる薄膜を支持し得る物であれば特に限定されず、複合逆浸透膜の微多孔性支持体として使用されている各種のものが用いられる。例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものを挙げることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安定である点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンからなる微多孔性支持膜が好ましく用いられる。かかる微多孔性支持体は、通常、約25~125 μm 、好ましくは約40~75 μm の厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0044】より詳細には、微多孔性支持体上に、前記多官能性アミン化合物（アミン成分）を含有する溶液（通常水溶液が用いられる。）からなる第1の層を形成し、次いで前記多官能性酸ハロゲン化物（酸ハライド成

分）を含有する溶液（通常有機溶媒溶液が用いられる。）からなる層を前記第1の層上に形成し、界面重合を行って、架橋ポリアミドからなる薄膜（ポリアミド系スキン層）を微多孔性支持体上に形成させることによって得ることができる。

【0045】多官能性アミン化合物を含有する溶液は、製膜を容易にし、あるいは得られる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、さらに、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを少量含有させることもできる。

【0046】また、特開平2-187135号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等も、製膜を容易にする、アミン溶液の微多孔性支持体への吸収性を良くする、縮合反応を促進する等の点で好適に用いられる。

【0047】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を含有させることもできる。これらの界面活性剤は、多官能アミン化合物を含有する溶液の微多孔性支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。

【0048】さらに、前記界面での重合反応を促進するために、界面重合反応にて生成するハロゲン化水素を除去するための水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。

【0049】前記多官能性酸ハロゲン化物を含有する溶液及び多官能性アミン化合物を含有する溶液において、多官能性酸ハロゲン化物及び多官能性アミン化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、多官能性酸ハロゲン化物は、通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~1重量%であり、多官能性アミン化合物は、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0050】このようにして、微多孔性支持体上に多官能性アミン化合物を含有する溶液を被覆し、次いでその上に多官能性酸ハロゲン化物を含有する溶液を被覆した後、それぞれ余分の溶液を除去し、次いで、通常約20~150℃、好ましくは約70~130℃で、約1~10分間、好ましくは約2~8分間加熱乾燥して、負荷電性架橋ポリアミドからなる水透過性の薄膜、即ち負荷電性架橋ポリアミド系スキン層を形成させる。この薄膜は、その厚さが、通常約0.05~2 μm 、好ましくは約0.10~1 μm の範囲にある。

【0051】次に本発明においては、負荷電性架橋ポリアミド系スキン層の表面が、正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されていなければならない。正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されていないと、カチオン系有機物および/または両性系有機物を含む溶液を処理し

た時に透過水量が著しく低下する。

【0052】本発明で用いる複合逆浸透膜に於いては、負荷電性架橋ポリアミド系スキン層の表面が、正荷電性基を有する有機重合体層で被覆されたものであればよく、その正荷電性基を有する有機重合体の化学構造は特に限定されるものではない。但し、耐久性、長期安定性の面から、当該有機重合体は架橋するものが好ましい。

【0053】本発明においては作業性、加工性などの点から、当該有機重合体自体は溶媒に可溶であることが望ましく、そのため複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に被覆後に3次元架橋するものが好ましい。このような有機重合体としては、分子内に正荷電性基と、架橋反応を起こす官能基を持つもので、それ自体は溶媒に可溶なものが用いられる。例えば一例として、正荷電性基と共に分子内に少なくとも2つの水酸基及び／またはアミノ基を有する重合体（以下重合体Aという）や、正荷電性基と共に分子内に少なくとも2つの水酸基及び／またはアミノ基と2つの保護されたイソシアネート基を有する重合体（以下重合体Bという）などが挙げられる。

【0054】ここで正荷電性基としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基などを挙げることができる。また、保護されたイソシアネート基とは、ブロック化剤を用いてブロックされたイソシアネート基、またはアミンイミド基の形で保護されているイソシアネート基などをいう。

【0055】イソシアネート基をブロックするためのブロック化剤は、種々のものが知られており、例えば、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、メタノール、エタノール、メチルセロソルブなどのアルコール類、メチルエチルケトオキシム、アセトアルデヒドオキシムなどのオキシム類を挙げることができる。

【0056】上記重合体Aとしては、例えばメタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの単独重合体および他の重合可能なモノマーとの共重合体、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドとメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合体、4-ビニルピリジンとメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合体の4級化物などを挙げることができる。

【0057】また、上記重合体Bとしては、例えば2-メタクリロイルオキシエチレンイソシアネートを適宜のブロック化剤でブロックしてなるイソシアネート単量体とメタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの共重合体、上記ブロック化イソシアネートと4-ビニルピリジンおよびメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合体の4級化物、1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンメタクリルイミドのようなアミンイミド基を有するビニル単量体とメタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの共重合体などを挙げることができる。

【0058】上記の重合体AおよびBは、いずれも水や

アルコールに可溶性である。したがって、本発明において正荷電性基を有する有機架橋重合体層は、例えば次のような種々の方法によって複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層の上に形成することができる。

【0059】重合体Aを架橋してなる架橋重合体層を形成するには、重合体Aの水溶液またはアルコール溶液を複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に塗布した後、乾燥し、多官能架橋剤としてのポリイソシアネート化合物を溶解させた溶液を接触させ、必要に応じて加熱して、重合体Aを分子間にて架橋させればよい。

【0060】また別の方法として、重合体Aの水溶液またはアルコール溶液に前記したようなブロック剤にてブロック化した多官能ポリイソシアネート化合物を加え、得られた溶液を複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に塗布した後、このブロック化ポリイソシアネートの解離温度以上の温度に加熱し、ポリイソシアネート化合物を遊離させ、重合体Aと架橋反応させてもよい。

【0061】ここで用いる架橋剤としてのポリイソシアネート化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネートやジフェニルメタンジイソシアネート、それらの多量体、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオフォスファイト、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの付加体、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとの付加体などを挙げることができる。

【0062】また、前記重合体Bの架橋重合体層を複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に形成するには、例えば重合体Bの水またはアルコール溶液をポリアミド系スキン層上に塗布し、ブロック化イソシアネートの解離温度以上の温度に加熱し、イソシアネート基を遊離させて、分子間及び／または分子内で架橋させればよい。

【0063】また、上述したイソシアネート基と水酸基による架橋反応を促進するために、架橋反応に際して、必要に応じて、3級アミンや有機スズ化合物などの触媒を用いることもできる。

【0064】また上記のように有機重合体が架橋性の官能基を持たなくても、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に正荷電性基を有する有機重合体を被覆後、電子線を照射したり、あるいは有機重合体溶液中に過酸化物を混入し、複合逆浸透膜のポリアミド系スキン層上に被覆後加熱するなどの方法によって、この有機重合体骨格上にラジカルを生じさせ、3次元架橋させることもできる。

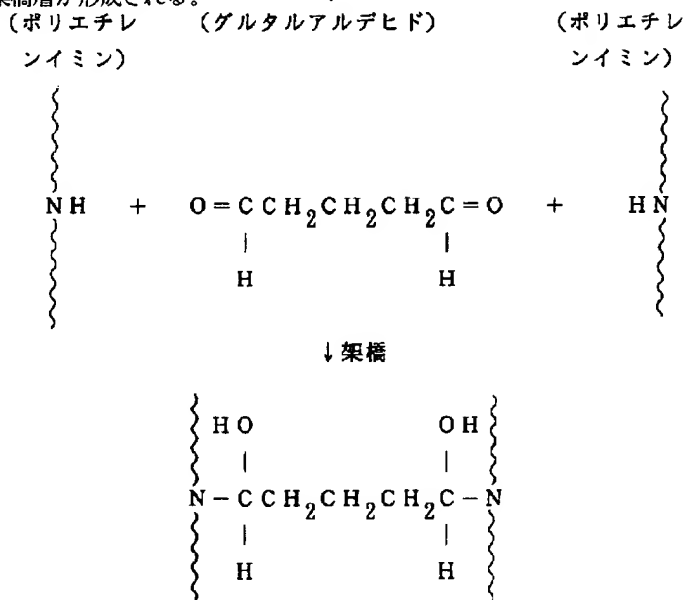
【0065】本発明において、このようにして形成される正荷電性基を有する架橋有機重合体層の膜厚は、通常10オングストローム(1nm)乃至10μmの範囲が好ましい。

【0066】前記正荷電性基を有する有機重合体として

13

14

ポリエチレンイミンを用い、グルタルアルデヒドを架橋
 剤として用いた場合、下記式(化1)のような反応によ
 りポリエチレンイミン架橋層が形成される。 * 【0067】
 【化1】



【0068】前記において使用するポリエチレンイミンの好ましい平均分子量は、300以上、さらに好ましくは500以上である。ポリエチレンイミンの平均分子量の上限は特に限定されるものではないが、通常500,000程度である。また得られたポリエチレンイミン架橋層の好ましい厚さは1nm~10μmの範囲である。

【0069】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例中、前記式(数1)で定義される平均面粗さ(Ra)、前記式(数2)で定義される自乗平均面粗さ(Rms)、前記式(数3)で定義される10点平均面粗さ(Rz)、前記式(数4)で定義される最大高低差(PV)は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定した値を使って算出した。

【0070】また、平均面粗さ(Ra)はJIS B0601で定義されている中心線平均粗さRaを、測定面に対して適用できるよう三次元に拡張したもので、基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値である。ここで測定面とは全測定データの示す面をいい、指定面とは粗さ計測の対象となる面で、測定面のうち測定装置のクリップで指定した範囲の面をいい、基準面とは指定面の高さの平均値をZ₀とすると、Z=Z₀で表される平面をいう。

【0071】次に自乗平均面粗さ(Rms)は、断面曲線に対するRmsを、測定面に対して適用できるようRaと同様に三次元に拡張したもので、基準面から指定面までの偏差の自乗を平均した値の平方根である。

※【0072】次に10点平均面粗さ(Rz)は、JIS B0601で定義されているRzを三次元に拡張したもので、指定面における、最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値の差である。

【0073】次に最大高低差(PV)は、指定面において、最も高い山頂の標高Z_{max}と最も低い谷底の標高Z_{min}の差である。なお、以上の測定方法そのものは良く知られた方法であり、測定装置の取り扱い説明書などにも説明されている。

【0074】(参考例1)正荷電性基を有する有機重合体形成用モノマーの一成分の合成例。メチルエチルケトキシム29gをベンゼン50gに溶解し、この溶液に25℃の温度で2-メタクロイルオキシエチレンイソシアネート51.6gを約40分を要して滴下し、さらに45℃で2時間攪拌した。得られた反応生成物をプロトンNMRにて分析して、2-メタクロイルオキシエチレンイソシアネートにはほぼ定量的にメチルエチルケトキシムが付加しているブロック化物であることを確認した。

【0075】(参考例2)正荷電性基を有する有機重合体の合成例。メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド16gと参考例1で得たブロック化イソシアネート化合物8gとをメタノール60gに溶解させ、これにアゾビスイソブチロニトリル0.4gを加え、窒素ガス雰囲気下に60℃で6時間攪拌して、4級アンモニウム基及び水酸基を有する共重合体を得た。

【0076】(実施例1)m-フェニレンジアミン 3.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウム 0.15重量

15

％、トリエチルアミン 3.0重量％、カンファースルホン酸 6.0重量％、イソプロピルアルコール 10重量％を含有した水溶液を溶液Aとして、微多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0077】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメシン酸クロライド 0.20重量％を含むヘキサン溶液を溶液Bとして調整し、溶液Aと接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に重合体薄膜（ポリアミド系スキン層）を形成させ、複合逆浸透膜を得た。（複合逆浸透膜A）

得られた複合逆浸透膜の一部を水洗し、乾燥後、原子間力顕微鏡（AFM）にて複合逆浸透膜表面のポリアミド系スキン層の表面粗さを測定したところ、Raは76.8nm、Rmsは93nm、Rzは324nm、PVは555nmであった。これは溶液Aにイソプロピルアルコールを添加したことにより、界面重縮合反応の際に逆浸透膜の表面形状が変化したものである。イソプロピルアルコール以外であっても溶解度パラメーターが8~14 (cal/cm³)^{1/2}の化合物を界面重縮合反応の際に存在させると、同様に逆浸透膜の表面形状が変化する

ことを本発明者らは確認している。
【0078】参考例2で得た共重合体1gを水に溶解させ、1重量％水溶液を作製した。これに架橋触媒として、1,4-アザビスクロ（2,2,2）オクタン0.005gを加えた。このようにして得られた溶液を、上記の複合逆浸透膜Aのポリアミド系スキン層の上に塗布し、150℃で10分間加熱し、前記共重合体を架橋させて正荷電性基を有する複合逆浸透膜を得た（複合逆浸透膜B）。

【0079】複合逆浸透膜Bを塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液で操作圧力15kgf/cm²、温度25℃にて評価したところ、塩の膜透過阻止率は99％、透過水量は1.5m³/m²・日であった。この評価液にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合し、更に1hr運転した。1hr後、評価液を同様の組成の新しい評価液と入れ換え透過水量を測定したところ、1.3m³/m²・日と初期値に対し、約1割透過水量が低下するものの、十分に高い透過水量を示した。

【0080】（比較例1）複合逆浸透膜Aを実施例1と同様に、塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液を用いて初期評価したところ、塩の膜透過阻止率は99％、透過水量は2.2m³/m²・日であった。続いてこの評価液に更にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合した評価液を用いて実施例1と同様に運転した後、透過水量を測定したところ、0.6m³/m²・日と初期値に対し、約7割透過水量が著しく低下した。

【0081】（比較例2）イソプロピルアルコールを添

16

加しない以外は、実施例1の複合逆浸透膜Aと同様にして複合逆浸透膜を得た。（複合逆浸透膜C）

得られた複合逆浸透膜Cの一部を水洗し、乾燥後、原子間力顕微鏡（AFM）にて複合逆浸透膜表面のポリアミド系スキン層の表面粗さを測定したところ、Raは50nm、Rmsは61nm、Rzは294nm、PVは341nmであった。

【0082】次いで実施例1と同様に参考例2で得た共重合体1gを水に溶解させ、1重量％水溶液を作製し、これに架橋触媒として1,4-アザビスクロ（2,2,2）オクタン0.005gを加えた。このようにして得られた溶液を、上記の複合逆浸透膜Cのポリアミド系スキン層の上に塗布し、150℃で10分間加熱し、前記共重合体を架橋させて正荷電性基を有する複合逆浸透膜を得た（複合逆浸透膜D）。

【0083】複合逆浸透膜Dを実施例1と同様に、塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液を用いて初期評価したところ、塩の膜透過阻止率は99％、透過水量は0.6m³/m²・日であった。続いてこの評価液に更にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合した評価液を用いて実施例1と同様に運転した後、透過水量を測定したところ、0.5m³/m²・日と初期値に対し、約1割透過水量が低下した。透過水量の低下は、小さいものの、初期の透過水量そのものが低いため、高圧運転もしくは膜面積を多く必要とするなどのため経済性がない。

【0084】（実施例2）複合逆浸透膜Aにポリエチレンイミン1重量％を供給純水中に添加し、逆浸透処理した後、系内を水洗し、供給純水中にグルタルアルデヒドを1重量％を添加し、処理を行いポリエチレンイミンを架橋させて、正荷電性基を有する複合逆浸透膜を得た（複合逆浸透膜E）。

【0085】複合逆浸透膜Eを実施例1と同様に、塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液を用いて初期評価したところ、塩の膜透過阻止率は99％、透過水量は1.2m³/m²・日であった。続いてこの組成の評価液にカチオン系界面活性剤を1000ppm混合した評価液を用いて実施例1と同様に運転した後、透過水量を測定したところ、1.1m³/m²・日と十分に高い透過水量を示した。以上の様に、透過水量が著しく低下するカチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液の脱塩処理においても、本発明の複合逆浸透膜を用いる処理方法であれば、透過水量が著しく低下することもなく安定して運転することができ

【0086】

【発明の効果】本発明の複合逆浸透膜による処理方法は、運転ランニングコストの安いポリアミド系のスキン層を持つ複合逆浸透膜を用いて、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液を、高い透過水量で

17

かつ安定して処理できる溶液の処理方法を提供できる。

【0087】前記効果を奏する事から、本発明方法は、例えば、カチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液の脱塩やTOC（全有機炭素 Total organic carbon）などの有機物の除去などに好適に用いられ、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れ等から、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去回収し、ひいては処理された溶液が再使用できるので排水を少なくする排水のクローズ化に寄与することができる。また食品用途等での有効成分の濃縮等や、浄

18

水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。

【0088】かかる複合逆浸透膜を利用した処理方法は、従来の複合逆浸透膜では透過水量が著しく低下し運転が不可能であったカチオン系有機物および／または両性系有機物を含む溶液での運転が可能である。例えば、カチオン系界面活性剤や両性界面活性剤を含む排水の処理や、アニオン交換樹脂などからのカチオン性モノマーの溶出がある液の処理などに好適に用いることができる。

10

10/033959

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the art of the solution by the compound reverse osmosis membrane covered with the organic polymer layer in which the compound reverse osmosis membrane used for processing has a right electric-charge nature machine for the front face of a polyamide system skin in detail about the art using the compound reverse osmosis membrane, in order to separate alternatively the component in the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance.

[0002]

[Prior art] since a cellulose acetate system reverse osmosis membrane seldom adsorbs the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance when desalting the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance using the conventional compound reverse osmosis membrane -- comparatively -- transparency -- the cellulose acetate system reverse osmosis membrane marketed now although amount of water is stable -- each -- 30kgf/cm² The operating pressure of order is required and running costs, such as electrical charges, are high. on the other hand -- 15kgf/cm² since the compound reverse osmosis membrane which has the skin of the polyamide system which can be operated by the operating pressure of order is generally negative electric-charge nature a little -- the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance in a solution -- a layer -- adsorbing -- transparency -- amount of water was not able to fall remarkably and was not able to operate It was not able to stabilize and operate in the complete treatment using the compound reverse osmosis membrane of the sewage which contains a cation system surfactant and/or an amphoteric system surfactant especially. moreover, processing of the liquid which has the elution of the cation nature monomer from an anion exchange resin etc. in ultrapure-water manufacture intended use -- also setting -- the above-mentioned absorption phenomenon sake -- transparency -- since amount of water falls remarkably -- beforehand -- the number of books of a compound reverse osmosis membrane element -- increasing -- transparency -- a high cost, such as compensating a fallen part of amount of water, had started Therefore, the art which can process desalting of the solution containing these cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance or concentration of an active principle is expected using the compound reverse osmosis membrane with the skin of a polyamide system.

[0003]

[Object of the Invention] the solution which contains the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance using the compound reverse osmosis membrane in which the purpose of this invention has the skin of the cheap polyamide system of an operation running cost -- high transparency -- amount of water -- and it is in being stabilized and offering the water-treatment technique effective in the desalting which can be processed, concentration of an active principle, etc.

[0004]

[The means for solving a technical problem] In order to attain the aforementioned purpose, the art by the compound reverse osmosis membrane of this invention By the compound reverse osmosis membrane which the compound reverse osmosis membrane which uses the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance for processing in the technique of processing by the compound reverse osmosis membrane turns into from the fine porosity base material which supports a polyamide system skin and this The polyfunctional nature amine compound with which the mean side granularity is 55nm or more, and, as for the above-mentioned polyamide system skin, has two or more reactant amino groups, the negative electric-charge nature compounded from the polyfunctional nature acid halide which has two or more reactant acid halide machines -- bridge formation -- it is a polyamide system skin and the front face of the aforementioned skin is characterized by being covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine

[0005] by covering the front face of a polyamide system skin with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine, the aforementioned polyamide system skin is adsorbed in the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance -- it can prevent -- transparency of a compound reverse osmosis membrane -- there is no fall of amount of water, and continuous running can be stabilized and carried out and the thing for which the mean side granularity of a polyamide system skin sets 55nm or more to 60nm or more 1000nm or less still preferably -- the transparency also with comparatively good low voltage -- amount of water can be realized and it is desirable

[0006] moreover, the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention -- setting -- the

square of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane -- it is desirable that mean side granularity is 65nm or more It is 70nm or more 2000nm or less still preferably. square -- mean side granularity uses a polyamide system skin 65nm or more -- the transparency also with comparatively good low voltage -- amount of water can be realized and it is desirable

[0007] Moreover, in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the ten point average side granularity of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is 300nm or more. It is 305nm or more 10000nm or less still preferably. ten point average side granularity uses a polyamide system skin 300nm or more -- the transparency also with comparatively good low voltage -- amount of water can be realized and it is desirable

[0008] Moreover, in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the maximum difference of elevation of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is 400nm or more. It is 410nm or more 20000nm or less still preferably. the maximum difference of elevation uses a polyamide system skin 400nm or more -- the transparency also with comparatively good low voltage -- amount of water can be realized and it is desirable

[0009] The mean side granularity in the above is defined by the following formula (-one number).

[0010]

[A-one number]

平均面粗さ : R a

$$R a = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b | f(x, y) - z_0 | dx dy$$

[0011] moreover, the square in the above -- mean side granularity is defined by the following formula (-two number)

[0012]

[A-two number]



[0013] Moreover, the ten point average side granularity in the above is defined by the following formula (-three number).

[0014]

[A-three number]

10点平均面粗さ : R z

指定面における、最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値の差。

[0015] Moreover, the maximum difference of elevation in the above is defined by the following formula (-four number).

[0016]

[A-four number]

最大高低差 : P V

$$P V = z_{\max} - z_{\min}$$

尚、前記〔数1〕～〔数4〕においては、

a, b : 指定面（長方形）の2辺の長さ

S : 指定面の面積

f(x, y) : 指定面内での高さ

z₀ : 指定面の高さの平均値

$$z_0 = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b f(x, y) dx dy$$

z_{max} : 指定面内で最も高い山頂の標高

z_{min} : 最も低い谷底の標高

[0017] such mean side granularity and square -- the technique of asking for mean side granularity, ten point average side granularity, and the maximum difference of elevation can be searched for according to the technique of generally asking for a surface roughness For example, although an atomic force microscope (AFM), a frictional force microscope (FFM), a

non-contact atomic force microscope (NC-AFM), a tunnel microscope (STM), an electrochemistry-atomic force microscope (EC-AFM), a scanning electron microscope (SEM, FE-SEM), a transmission electron microscope (TEM), etc. are mentioned, especially technique will not be restricted if it can ask for a surface roughness.

[0018] moreover, the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention -- setting -- the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane -- all -- aromatic -- bridge formation -- it is desirable that it is a polyamide the aforementioned skin ***** -- all -- aromatic -- bridge formation -- it is [no performance degradation] and is desirable, when carrying out a reuse, after chemical cleaning removes a slime, a scale, etc.

which chemical resistance, such as chemical resistance, is excellent in, and adhered by long-term use etc. compared with the case where the skin which consists of an aliphatic polyamide by using the skin which consists of a polyamide is used [0019] moreover, the time of the pH 6.5 aqueous solution in which the performance of a compound reverse osmosis membrane contains 1500 ppm of sodium chlorides at operating-pressure force 15kgf/cm² and the temperature of 25 degrees C estimating in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 90% or more and transparency -- it is desirable that amount of water is more than 1m³ / m², and a day transparency -- since it can operate by low voltage so that amount of water is high, since running costs, such as electrical charges, are made at a low price, it is desirable furthermore -- desirable -- transparency -- amount of water is more than 1.2m³ / m², and a day

[0020] Moreover, in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the bridge is constructed over the organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face of the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane. transparency according [can prevent the partial defluxion of an organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face by considering as the organic polymer layer over which the bridge was constructed at the time of continuous running and washing by the chemical etc., and] to the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance -- amount of water -- a fall of a fall depressor effect can be prevented and it is desirable

[0021] moreover, between the inside of the molecule of the polymer in which the organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face of the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention has the 4th class ammonium and a hydroxyl group, and/or a molecule -- bridge formation -- it is desirable that it is an organic polymer layer this bridge formation -- it is easy, and a manufacture can demonstrate efficiently the processability ability mentioned above, and an organic polymer layer has it [desirable]

[0022] Moreover, in the art by the compound reverse osmosis membrane of the aforementioned this invention, it is desirable that the organic polymer layer which has the right electric-charge nature machine which has covered the front face of the polyamide system skin of the aforementioned compound reverse osmosis membrane is an organic polymer layer which constructed the bridge in polyethyleneimine. this bridge formation -- it is easy, and a manufacture can demonstrate efficiently the performance mentioned above and an organic polymer layer has it [desirable]

[0023]

[Gestalt of implementation of invention] The manufacture technique of the reverse osmosis membrane used for this invention itself can be manufactured with reference to various kinds of manufacturing methods known conventionally [of the compound reverse osmosis membrane which is not limited especially, for example, has a polyamide system skin], if it is the process from which the compound reverse osmosis membrane which satisfies the above-mentioned property is obtained.

[0024] The polyamide system skin of the compound reverse osmosis membrane used for the above mentioned this invention For example, the polyfunctional nature amine compound which has two or more reactant amino groups, At the time of the interfacial-polycondensation reaction with the multi-functionality acid halogenated compound which has two or more reactant acid halide machines A solubility parameter is 8-14(cal/cm³)^{1/2}. Compound, For example, when at least one compound chosen out of alcohols, ether, ketones, ester, halogenated hydrocarbons, and sulphur-containing compounds makes it exist, it can manufacture. As such alcohols, for example Ethanol, propanol, A butanol, butyl alcohol, 1-pentanol, 2-pentanol, t-amyl alcohol, isoamyl alcohol, isobutyl alcohol, Isopropyl alcohol, an undeca Norian, 2-ethyl butanol, 2-ethyl hexanol, an octanol, a cyclohexanol, a tetrahydrofurfuryl alcohol, Neopentyl glycol, t-butanol, benzyl alcohol, a 4-methyl-2-pentanol, A 3-methyl-2-butanol, pentyl alcohol, allyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, a tetraethylene glycol, etc. are mentioned.

[0025] As ether, moreover, for example, an anisole, the ethyl isoamyl ether, An ethyl-t-butyl ether, an ethyl benzyl ether, a crown ether, A cresyl methyl ether, a ***** amyl ether, a diisopropyl ether, Diethylether, a dioxane, diglycidyl ether, a cineole, A diphenyl ether, dibutyl ether, the dipropyl ether, a dibenzyl ether, A wood ether, a tetrahydropyran, a tetrahydrofuran, a trioxane, A dichloroethyl ether, the buthylphenyl ether, a furan, a methyl-t-butyl ether, Mono-dichloro diethylether, an ethylene glycol wood ether, Ethylene glycol diethylether, ethylene glycol dibutyl ether, An ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, An ethylene glycol monobutyl ether, a diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dibutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, a diethylene chlorohydrin, etc. are mentioned.

[0026] Moreover, as ketones, for example, an ethyl ***** ketone, diacetone alcohol, a diisobutyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, a methyl isobutyl ketone, a methyl ethyl ketone, etc. are mentioned.

[0027] Moreover, as ester, methyl formate, an ethyl formate, a formic-acid propyl, formic-acid butyl, a formic-acid isobutyl, a

formic-acid isoamyl, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, an isobutyl acetate, amyl acetate, etc. are mentioned.

[0028] Moreover, as halogenated hydrocarbons, an allyl chloride, a chlorination amyl, a dichloromethane, a dichloroethane, etc. are mentioned. Moreover, as sulphur-containing compounds, dimethyl sulfoxide, a sulfo run, a thio run, etc. are mentioned.

[0029] Alcohols and ether are desirable also especially of these. These compounds can be independent or can be made to exist by the plurality. These solubility parameters are $8-14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. The amount of the compound used The polyfunctional nature amine compound used for the modality and interfacial polycondensation of the compound, Since it differs [the modality of multi-functionality acid halogenated compound, and] by whether it adds to which [of the solution (henceforth solution Y) containing the solution (henceforth solution X) or multi-functionality acid halogenated compound containing the aforementioned polyfunctional nature amine compound] one Although it does not limit especially, a solubility parameter is $8-14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ to solution X. When adding the matter (henceforth matter Z), the desirable addition is 10 - 50 % of the weight based on the sum weight of solution X and matter Z. At less than 10 % of the weight, if the effect of raising water permeability is in the inclination which is not demonstrated enough and exceeds 50 % of the weight, it will become the inclination that the rate of layer transparency prevention of a salt falls. Moreover, when adding matter Z to solution Y, the desirable addition is 0.001 - 10 % of the weight based on the sum weight of solution Y and matter Z. At less than 0.001 % of the weight, if the effect of raising water permeability is in the inclination which is not demonstrated enough and exceeds 10 % of the weight, it will become the inclination that the rate of layer transparency prevention of a salt falls. in addition, this solubility parameter -- $8-14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ the solution containing the solution or multi-functionality acid halogenated compound with which a compound contains the aforementioned polyfunctional nature amine compound -- at least -- on the other hand -- or you may add to both

[0030] This solubility parameter is $8-14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. By selecting the amount used and the modality of compound suitably, the surface roughness which the polyamide system skin mentioned above can be adjusted.

[0031] Although the polyamide system skin of the compound reverse osmosis membrane used for the above mentioned this invention is compounded by the interfacial-polycondensation reaction of the polyfunctional nature amine compound which has two or more reactant amino groups, and the multi-functionality acid halogenated compound which has two or more reactant acid halide machines as mentioned above As a polyfunctional nature amine compound used, especially if it is the polyfunctional amine which has two or more reactant amino groups, it will not be limited, but aromatic series, aliphatic series, or an alicyclic polyfunctional amine is mentioned.

[0032] As such an aromatic polyfunctional amine, the aromatic polyfunctional amine of carbon numbers 6-11 is mentioned, and, specifically, m-phenylenediamine, p-phenylene diamine, 1 and 3, 5-triamino benzene, 1 and 2, 4-triamino benzene, 8, 5-diamino benzoic acid, 2, 4-diaminotoluene, 2, 4-diamino anisole, an amidol, a xylylene diamine, etc. are mentioned, for example.

[0033] Moreover, as an aliphatic polyfunctional amine, the aliphatic polyfunctional amine of carbon numbers 2-11 is mentioned, and, specifically, ethylenediamine, a propylenediamine, a tris (2-aminoethyl) amine, etc. are mentioned, for example.

[0034] Moreover, as an alicyclic polyfunctional amine, the alicyclic polyfunctional amine of carbon numbers 4-11 is mentioned, and, specifically, 1, 3-diamino cyclohexane, 1, 2-diamino cyclohexane, 1, 4-diamino cyclohexane, a piperazine, 2, 5-dimethyl piperazine, 4-aminomethyl piperazine, etc. are mentioned, for example.

[0035] These amines may be used independently and may use two or more sorts together. Especially an aromatic polyfunctional amine is desirable among these polyfunctional nature amine compounds. Moreover, as a polyfunctional nature acid halide used by this invention, especially if it is the multi-functionality acid halogenated compound which has two or more reactant acid halide machines, it will not be limited, but polyfunctional nature acid halides, such as aromatic series, aliphatic series, and alicyclic, are mentioned.

[0036] As such an aromatic polyfunctional nature acid halide, the aromatic polyfunctional nature acid halide of carbon numbers 8-16 is mentioned, and, specifically, trimesic-acid chloride, terephthalic-acid chloride, isophthalic-acid chloride, biphenyl dicarboxylic-acid chloride, naphthalene dicarboxylic-acid dichloride, benzene tris ***** acid chloride, benzene disulfon acid chloride, ***** nil benzene dicarboxylic-acid chloride, etc. are mentioned, for example.

[0037] Moreover, as an aliphatic polyfunctional nature acid halide, the aliphatic polyfunctional nature acid halide of carbon numbers 4-12 is mentioned, and, specifically, propane tricarboxylic-acid chloride, butane tricarboxylic-acid chloride, pentane tricarboxylic-acid chloride, glutaryl halide, horse mackerel ***** halide, etc. are mentioned, for example.

[0038] moreover, as an alicyclic polyfunctional nature acid halide The alicyclic polyfunctional nature acid halide of carbon numbers 6-14 is mentioned. for example, specifically Cyclopropane tricarboxylic-acid chloride, cyclobutane tetrapod carboxylic-acid chloride, Cyclopentane tricarboxylic-acid chloride, cyclopentane tetrapod carboxylic-acid chloride, Cyclohexane tricarboxylic-acid chloride, tetrahydro furan tetrapod carboxylic-acid chloride, Cyclopentane dicarboxylic-acid chloride, cyclobutane dicarboxylic-acid chloride, cyclohexane dicarboxylic-acid chloride, tetrahydro flange carboxylic-acid chloride, etc. are mentioned.

[0039] These acid halide may be used independently and may be used as two or more sorts of mixture. An aromatic polyfunctional nature acid halide is especially desirable among these polyfunctional nature acid halides.

[0040] Moreover, since the polyamide system skin needs to construct the bridge, it needs the thing of either a polyfunctional nature amine compound or a polyfunctional nature acid halide and both for which suppose a part at least and the

polyfunctional nature amine compound of three or more organic functions and/or the polyfunctional nature acid halide of three or more organic functions are used. Of course, both a polyfunctional nature amine compound, and polyfunctional nature both [one side or] may be compounds of three or more organic functions. the amount of each of the polyfunctional nature amine compound usually used although what is necessary is just to choose suitably the amount of the polyfunctional nature amine compound of three or more organic functions, and/or the polyfunctional nature acid halide used of three or more organic functions according to the grade of the bridge formation made into the purpose, or a polyfunctional nature acid halide -- receiving -- the ten mol % - 100 mol domain of % -- it is more preferably used in [20 mol / % - 100 mol] %

[0041] in addition, this invention -- setting -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- the negative electric-charge nature of a polyamide system skin -- bridge formation -- a polyamide means that the electric charge of the layer which consists of a polyamide system skin in case pH is 7 indicates negative to be Generally it is a polyamide. - It is NH₂. It has a machine and -COOH base and sets to an acid field. - NH₂ Since a machine becomes -NH₃⁺, the inclination which shows positive electric-charge nature becomes strong, and it sets to an alkaline field, and -COOH base is -COO⁻. - Since it becomes, the inclination which shows negative electric-charge nature becomes strong. In a usual polyamide, the negative electric-charge nature in pH 7 field is strong.

[0042] carrying out the interfacial polymerization of the aforementioned polyfunctional nature amine compound and the aforementioned polyfunctional nature acid halide on a fine porosity base material in this invention -- a fine porosity base material top -- bridge formation -- the thin film which makes a polyamide a principal component, i.e., the compound reverse osmosis membrane in which the polyamide system skin was formed, is obtained

[0043] Especially if the fine porosity base material which supports the aforementioned polyamide system skin in this invention is the object which can support the thin film which consists of a polyamide system skin, it will not be limited, but various kinds of things currently used as a fine porosity base material of a compound reverse osmosis membrane are used. For example, although various things, such as a polysulfone, a poly-aryl ether sulfone like polyether sulphone, a polyimide, and a polyvinylidene fluoride, can be mentioned, the fine porosity supporting lamella which consists of a polysulfone and a poly-aryl ether sulfone is especially used preferably from a stable point chemically, mechanically, and thermally. Usually, about 25-125 micrometers, although such a fine porosity base material has the thickness of about 40-75 micrometers, it is not necessarily preferably limited to these.

[0044] The solution which contains the aforementioned polyfunctional nature amine compound (amine component) on a fine porosity base material in a detail more (the aqueous solution is usually used.) Subsequently, the solution containing the aforementioned polyfunctional nature acid halide (acid halide component) (an organic-solvent solution is usually used.) **** -- the becoming layer -- the layer top of the above 1st -- forming -- an interfacial polycondensation -- carrying out -- bridge formation -- it can obtain by making the thin film (polyamide system skin) which consists of a polyamide form on a fine porosity base material

[0045] In order that the solution containing a polyfunctional nature amine compound may make **** easy or may raise the performance of the compound reverse osmosis membrane obtained, little inclusion of the polyhydric alcohol, such as polymers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and a polyacrylic acid, and a sorbitol, a glycerol, can be carried out further.

[0046] Moreover, the amine salt of a publication, for example, the salt by tetrapod alkylammonium halide, alkylamine, and the organic acid etc., is suitably used for a publication-number 187135 [two to] official report in respect of improving the absorptivity to the fine porosity base material of the amine solution which makes **** easy, promoting a condensation reaction, etc.

[0047] Moreover, surfactants, such as dodecylbenzene sulfonic-acid sodium, a sodium dodecyl sulfate, and a sodium lauryl sulfate, can also be made to contain. These surfactants have an effect in improving the wettability to the fine porosity base material of the solution containing a polyfunctional amine compound.

[0048] Furthermore, in order to promote the polycondensation reaction in the aforementioned interface, it is also useful to use an acylation catalyst etc. as a catalyst, using the sodium hydroxide for removing the hydrogen halide generated at an interfacial-polycondensation reaction and phosphoric-acid 3 sodium.

[0049] In the solution containing the solution and polyfunctional nature amine compound containing the aforementioned polyfunctional nature acid halide, although especially the concentration of a polyfunctional nature acid halide and a polyfunctional nature amine compound is not limited, a polyfunctional nature acid halide is usually 0.05 - 1 % of the weight preferably 0.01 to 5% of the weight, and a polyfunctional nature amine compound is usually 0.5 - 5 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight.

[0050] The solution which contains a polyfunctional nature amine compound on a fine porosity base material is covered, and after covering the solution which, subsequently to a it top, contains a polyfunctional nature acid halide, a respectively excessive solution is removed. thus, subsequently usually, about 20-150 degrees C -- desirable -- about 70-130 degrees C -- it is -- for about 1 - 10 minutes -- desirable -- the stoving during about 2 - 8 minutes -- carrying out -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- the thin film of water permeability which consists of a polyamide, i.e., negative electric-charge nature, -- bridge formation -- a polyamide system skin is made to form This thin film usually has preferably about 0.05-2 micrometers of the thickness in the domain of about 0.10-1 micrometer.

[0051] next, this invention -- setting -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- the front face of a polyamide system skin must be covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine the time of processing the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance, when

not covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine -- transparency -- amount of water falls remarkably

[0052] the compound reverse osmosis membrane used by this invention -- setting -- negative electric-charge nature -- bridge formation -- especially the chemical structure of the organic polymer which has the right electric-charge nature machine is not limited that the front face of a polyamide system skin should just be covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine However, as for the field of endurance and long term stability to the concerned organic polymer, what constructs a bridge is desirable.

[0053] this invention -- setting -- points, such as workability and workability, to the organic polymer itself [concerned] -- a solvent -- soluble ***** -- things are desirable, therefore what constructs a bridge 3 dimensions after covering on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is desirable As such an organic polymer, it has in a molecule a right electric-charge nature machine and the functional group which causes crosslinking reaction, and a ***** thing is used for a solvent in itself. For example, as an example, the polymer (henceforth polymer B) which has at least two hydroxyl groups and/or an amino group, and two protected isocyanate machines in a molecule is mentioned with the polymer (henceforth polymer A) which has at least two hydroxyl groups and/or an amino group in a molecule with a right electric-charge nature machine, and a right electric-charge nature machine.

[0054] An ammonium, a phosphonium machine, a sulfonium machine, etc. can be mentioned as a right electric-charge nature machine here. Moreover, the protected isocyanate machine means the isocyanate machine blocked using the blocking agent, or the isocyanate machine protected in the type of an amine imide machine.

[0055] Various things are known, for example, the blocking agent for blocking an isocyanate machine can mention oximes, such as alcohols, such as phenols, such as a phenol and cresol, a methanol, ethanol, and a methyl cellosolve, methyl ethyl ketoxime, and an acetaldehyde oxime.

[0056] As the above-mentioned polymer A, the 4th class ghost of the homopolymer of methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride and the copolymer with the monomer in which other polymerizations are possible, the copolymer of ethyl-methacrylate trimethylammonium chloride and methacrylic-acid hydroxyethyl, and the copolymer of 4-vinylpyridine and methacrylic-acid hydroxyethyl etc. can be mentioned, for example.

[0057] Moreover, the copolymer of the isocyanate monomer and methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride which come to block a 2-methacryloyl oxyethylene isocyanate by the proper blocking agent as the above-mentioned polymer B, for example, The above-mentioned blocking isocyanate, 4-vinylpyridine, and the 4th class ghost of the copolymer with methacrylic-acid hydroxyethyl, The copolymer of the vinyl monomer and methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride which have an amine imide machine like a 1 and 1-dimethyl-1-(2-hydroxy propyl) amine methacrylic imide etc. can be mentioned.

[0058] The above-mentioned polymers A and B are all fusibilities at water or alcohol. Therefore, the organic cross-linked-polymer layer which has a right electric-charge nature machine in this invention can be formed, for example on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane by the following various technique.

[0059] What is necessary is to dry, to contact the solution in which the poly-isocyanate compound as a polyfunctional cross linking agent was melted, to heat it if needed, and just to make polymer A construct a bridge between molecules, after applying the aqueous solution or the alcoholic solution of polymer A on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane, in order to form the cross-linked-polymer layer which comes to construct a bridge in polymer A.

[0060] Moreover, after applying the solution which adds the polyfunctional poly isocyanate compound blocked in a block agent which was described above in the aqueous solution or the alcoholic solution of polymer A, and was obtained as an option on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane, it may heat to the temperature more than the dissociation temperature of this blocking poly isocyanate, a poly-isocyanate compound may be separated, and crosslinking reaction may be carried out to polymer A.

[0061] Although especially the poly-isocyanate compound as a cross linking agent used here is not limited, it can mention the adduct of tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, those polymers, isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, triphenylmethane triisocyanate, a tris (p-isocyanate phenyl) thio ***** fight, a trimethylol propane, and tolylene diisocyanate, the adduct of a trimethylol propane and xylylene diisocyanate, etc., for example.

[0062] Moreover, what is necessary is to apply the water or the alcoholic solution of polymer B on a polyamide system skin, to heat to the temperature more than the dissociation temperature of a blocking isocyanate, to separate an isocyanate machine, and just to make a bridge construct between molecules and/or within a molecule, in order to form the cross-linked-polymer layer of the aforementioned polymer B on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane.

[0063] Moreover, in order to promote the crosslinking reaction by the isocyanate machine and hydroxyl group which were mentioned above, in case of crosslinking reaction, catalysts, such as tertiary amine and an organotin compound, can also be used if needed.

[0064] Moreover, even if an organic polymer does not have the functional group of a cross linking as mentioned above, a peroxide is mixed irradiating an electron ray **** or into an organic polymer solution after covering the organic polymer which has a right electric-charge nature machine on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane, a radical can be produced and 3 dimensions can also be made to construct a bridge on this organic polymer skeleton by carrying out a covering afterbaking on the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane etc.

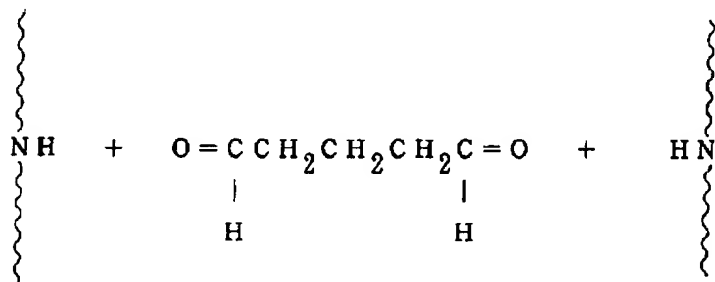
[0065] the bridge formation which has the right electric-charge nature machine which does in this way and is formed in this invention -- the thickness of an organic polymer layer usually has the desirable domain of 10A (1nm) or 10 micrometers

[0066] the case where a glutaraldehyde is used as a cross linking agent, using polyethyleneimine as an organic polymer which has the aforementioned positive electric-charge nature machine -- a reaction like the following formula (** 1) -- polyethyleneimine -- bridge formation -- a layer is formed

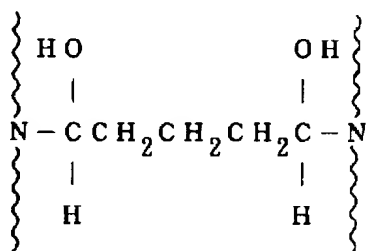
[0067]

[izing 1]

(ポリエチレンイミン) (グルタルアルデヒド) (ポリエチレンイミン)



↓ 架橋



[0068] The desirable average molecular weight of the polyethyleneimine used in the above is 500 or more still preferably 300 or more. Although especially the upper limit of the average molecular weight of polyethyleneimine is not limited, it is usually about 500,000. moreover, the obtained polyethyleneimine -- bridge formation -- the domain of the thickness with a desirable layer is 1 nm - 10 micrometers

[0069]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it still concretely, this invention is not limited at all by these examples. in addition, the square defined by the mean side granularity (Ra) aforementioned formula (-two number) defined by the aforementioned formula (-one number) among the following example -- the maximum difference of elevation (PV) defined by the ten point average side granularity (Rz) aforementioned formula (-four number) defined by mean side granularity (Rms) and the aforementioned formula (-three number) computed using the value measured using the atomic force microscope (AFM)

[0070] Moreover, mean side granularity (Ra) is JIS. It is what was extended to three dimensions so that center line average-of-roughness-height Ra defined by B0601 can be applied to a measuring plane, and it is the value which averaged the absolute value of the deflection from datum level to a specification side. A measuring plane means the field which all measurement data shows, a specification side is a field set as the object of granularity instrumentation, the field of a domain specified with the clip of a measuring device among measuring planes is said here, and it is the average of the height of a specification side as datum level Z0 It is Z=Z0 when carrying out. The flat surface expressed is said.

[0071] next, square -- mean side granularity (Rms) is what was extended to three dimensions like Ra so that Rms to a cross-section curve can be applied to a measuring plane, and it is the square root of a value which averaged the square of the deflection from datum level to a specification side

[0072] Next, ten point average side granularity (Rz) is JIS. It is what extended Rz defined by B0601 to three dimensions, and is the difference of the average of the altitude of the bottom of thread from the average of the altitude of the culmen to the 5th, and the maximum ** to [from the highest] the 5th in a specification side.

[0073] Next, it sets to a specification side and the maximum difference of elevation (PV) is altitude Zmax of the highest culmen. Altitude Zmin of the lowest bottom of thread It is a difference. In addition, the measuring method [more than] itself is the technique learned well, and it is explained to the operation manual of a measuring device etc.

[0074] (Example 1 of reference) The synthetic example of one component of the monomer for organic polymer formation which has a positive electric-charge nature machine. Methyl ethyl ketoxime 29g was melted in benzene 50g, at the temperature of 25 degrees C, this solution took about 40 minutes, 2-***** roil oxyethylene isocyanate 51.6g was dropped at it, and it stirred at 45 more degrees C for 2 hours. The obtained resultant was analyzed in proton NMR and it checked that it was the block ghost which the methyl ethyl ketoxime has added to 2-***** roil oxyethylene isocyanate almost quantitatively.

[0075] (Example 2 of reference) The synthetic example of the organic polymer which has a positive electric-charge nature machine. 8g of the blocking isocyanate compounds obtained in methacrylic-acid hydroxypropyl trimethylammoniumchloride 16g and the example 1 of reference was melted in methanol 60g, azobisisobutyronitril 0.4g was added to this, it stirred at 60 degrees C under the nitrogen gas ambient atmosphere for 6 hours, and the copolymer which has the 4th class ammonium and a hydroxyl group was obtained.

[0076] (Example 1) m-phenylenediamine 3.0 % of the weight, sodium lauryl sulfate 0.15 % of the weight, triethylamine 3.0 % of the weight, camphor sulfonic acid 6.0 % of the weight, isopropyl alcohol The fine porosity polysulfone supporting lamella was made to contact, having used the aqueous solution containing 10 % of the weight as solution A, excessive solution A was removed, and the layer of the above-mentioned solution A was formed on the supporting lamella.

[0077] Subsequently, it is trimesic-acid chloride to the front face of such a supporting lamella. Adjusted the hexane solution containing 0.20 % of the weight as solution B, made solution A contact, held for 3 minutes in the 120-degree C hot air drying equipment after that, the polymer thin film (polyamide system skin) was made to form on a supporting lamella, and the compound reverse osmosis membrane was obtained. (Compound reverse osmosis membrane A)

When a part of obtained compound reverse osmosis membrane was rinsed and the surface roughness of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane front face was measured with the atomic force microscope (AFM) after xerensis, for Ra, 76.8nm and Rms were [324nm and PV of 93nm and Rz] 555nm. When this added isopropyl alcohol to solution A, the shape of surface type of a reverse osmosis membrane changes in the case of an interfacial-polycondensation reaction. Even if it is except isopropyl alcohol, a solubility parameter is $8-14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. If a compound is made to exist in the case of an interfacial-polycondensation reaction, this invention persons will check that the shape of surface type of a reverse osmosis membrane changes similarly.

[0078] 1g of the copolymers obtained in the example 2 of reference was melted in water, and the aqueous solution was produced 1% of the weight. this -- bridge formation -- 1 and 4-azabicyclo (2, 2, 2) octane 0.005g was added as a catalyst Thus, the obtained solution was applied on the polyamide system skin of the above-mentioned compound reverse osmosis membrane A, and was heated for 10 minutes at 150 degrees C, and the compound reverse osmosis membrane which the aforementioned copolymer is made to construct a bridge and has a right electric-charge nature machine was obtained (compound reverse osmosis membrane B).

[0079] the place which evaluated compound reverse osmosis membrane B by the pH 6.5 aqueous solution containing 1500 ppm of sodium chlorides at operating-pressure force 15kgf/cm² and the temperature of 25 degrees C -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% and transparency -- amount of water was 1.5m³ / m², and a day 1000 ppm of cation system surfactants were mixed in this evaluation liquid, and also 1hr operation was carried out. after 1hr and evaluation liquid -- the new evaluation liquid of the same composition -- changing -- transparency -- the place which measured amount of water -- 1.3m³ / m² and a day, and initial value -- receiving -- about ten percent transparency -- although amount of water falls -- transparency high enough -- amount of water was shown

[0080] (Example 1 of a comparison) the place which carried out initial evaluation of the compound reverse osmosis membrane A like the example 1 using the pH 6.5 aqueous solution containing 1500 ppm of sodium chlorides -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% and transparency -- amount of water was 2.2m³ / m², and a day then, transparency after operating like an example 1 in this evaluation liquid using the evaluation liquid which mixed 1000 ppm of cation system surfactants further -- the place which measured amount of water -- 0.6m³ / m² and a day, and initial value -- receiving -- about 70 percent transparency -- amount of water fell remarkably

[0081] (Example 2 of a comparison) The compound reverse osmosis membrane was obtained like compound reverse osmosis membrane A of an example 1 except not adding isopropyl alcohol. (Compound reverse osmosis membrane C)

When a part of obtained compound reverse osmosis membrane C was rinsed and the surface roughness of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane front face was measured with the atomic force microscope (AFM) after xerensis, for Ra, 50nm and Rms were [294nm and PV of 61nm and Rz] 341nm.

[0082] subsequently, 1g of the copolymers obtained in the example 2 of reference like the example 1 is melted in water -- making -- the 1 % of the weight aqueous solution -- producing -- this -- bridge formation -- 1 and 4-azabicyclo (2, 2, 2) octane 0.005g was added as a catalyst Thus, the obtained solution was applied on the polyamide system skin of above-mentioned compound reverse osmosis membrane C, and was heated for 10 minutes at 150 degrees C, and the compound reverse osmosis membrane which the aforementioned copolymer is made to construct a bridge and has a right electric-charge nature machine was obtained (compound reverse osmosis membrane D).

[0083] the place which carried out initial evaluation of the compound reverse osmosis membrane D like the example 1 using the pH 6.5 aqueous solution containing 1500 ppm of sodium chlorides -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% and transparency -- amount of water was 0.6m³ / m², and a day then, transparency after operating like an example 1 in this evaluation liquid using the evaluation liquid which mixed 1000 ppm of cation system surfactants further -- the place which measured amount of water -- 0.5m³ / m² and a day, and initial value -- receiving -- about ten percent transparency -- amount of water fell transparency -- although a fall of amount of water is small -- early transparency -- amount of water -- since the very thing is low, there is no economical efficiency for needing many hyperbaric-pressure operations or film surface products etc.

[0084] (Example 2) After having added in the supply pure water to compound reverse osmosis membrane A and carrying out reverse-osmosis processing of the 1 % of the weight of the polyethyleneimine at it, rinsed the inside of a system, and added 1 % of the weight, processed the glutaraldehyde, polyethyleneimine was made to construct a bridge into a supply pure water,

0.5
4.6
15-1.2
1.5m³/m²/hr

and the compound reverse osmosis membrane which has a right electric-charge nature machine was obtained (compound reverse osmosis membrane E).

[0085] the place which carried out initial evaluation of the compound reverse osmosis membrane E like the example 1 using the pH 6.5 aqueous solution containing 1500 ppm of sodium chlorides -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 99% and transparency -- amount of water was 1.2m³ / m², and a day then, transparency after operating like an example 1 in the evaluation liquid of this composition using the evaluation liquid which mixed 1000 ppm of cation system surfactants -- the place which measured amount of water -- 1.1m³ / m² and a day, and transparency high enough -- amount of water was shown as mentioned above, transparency -- if amount of water is an art using [on desalting processing of the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance which fall remarkably, and] the compound reverse osmosis membrane of this invention -- transparency -- it can stabilize and operate, without amount of water falling remarkably

[0086]

[Effect of the invention] the solution which contains the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance using the compound reverse osmosis membrane in which the art by the compound reverse osmosis membrane of this invention has the skin of the cheap polyamide system of an operation running cost -- high transparency -- amount of water -- and it is stabilized and the art of the solution which can be processed can be offered

[0087] Since the aforementioned effect is done so, this invention technique is used suitable for the elimination of the organic substance, such as a desalting of a solution, and TOC (total-organic-carbon Total organic carbon), containing for example, the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance etc. Moreover, since the reuse of the solution which carries out elimination recovery of the pollution source or effective matter contained in it, as a result was processed from the dirt which is the pollution occurrence causes, such as dyeing drainage and electrodeposition-paint drainage, can be carried out, it can contribute to closing-ization of the drainage which lessens drainage. Moreover, it can use for complete treatments, such as elimination of detrimental components, such as concentration of active principles, such as a food-grade way, etc. clean water, and sewage intended use.

[0088] the compound reverse osmosis membrane of the former [art / using such a compound reverse osmosis membrane] -- transparency -- operation with the solution with which amount of water falls remarkably and contains the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance which were not able to be operated is possible For example, it can use suitable for processing of the drainage containing a cation system surfactant or an amphoteric surface active agent, processing of the liquid with the elution of the cation nature monomer from an anion exchange resin etc., etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] By the compound reverse osmosis membrane which the compound reverse osmosis membrane which uses the solution containing the cation system organic substance and/or the amphoteric system organic substance for processing in the technique of processing by the compound reverse osmosis membrane turns into from the fine porosity base material which supports a polyamide system skin and this The polyfunctional nature amine compound with which the mean side granularity is 55nm or more, and, as for the above-mentioned polyamide system skin, has two or more reactant amino groups, the negative electric-charge nature compounded from the polyfunctional nature acid halide which has two or more reactant acid halide machines -- bridge formation -- the art by the compound reverse osmosis membrane to which it is a polyamide system skin and the front face of the aforementioned skin is characterized by being covered with the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine

[Claim 2] the square of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in the claim 1 whose mean side granularity is 65nm or more

[Claim 3] The art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-2 whose ten point average side granularity of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane is 300nm or more.

[Claim 4] The art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-3 whose maximum difference of elevations of the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane are 400nm or more.

[Claim 5] the polyamide system skin of a compound reverse osmosis membrane -- all -- aromatic -- bridge formation -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-4 which consist of a polyamide

[Claim 6] the time of the pH 6.5 aqueous solution in which the performance of a compound reverse osmosis membrane contains 1500 ppm of sodium chlorides at operating-pressure force 15kgf/cm² and the temperature of 25 degrees C estimating -- the rate of layer transparency prevention of a salt -- 90% or more and transparency -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-5 whose amount of water is more than 1m³ / m², and a day

[Claim 7] The art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-6 whose organic polymer layers which have the right electric-charge nature machine which has covered the front face of a polyamide system skin are the organic polymerization body membranes over which the bridge was constructed.

[Claim 8] between the inside of the molecule of the polymer in which the organic polymer layer which has a right electric-charge nature machine has the 4th class ammonium and a hydroxyl group, and/or a molecule -- bridge formation -- the art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-7 which are organic polymer layers

[Claim 9] The art by the compound reverse osmosis membrane given in either of the claims 1-7 whose organic polymerization body membranes which have a right electric-charge nature machine are the organic polymer layers which constructed the bridge in polyethyleneimine.

[Translation done.]